

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 041 208
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **81103982.5**

(51)

Int. Cl.³: **C 25 D 3/62**

(22)

Anmeldetag: **23.05.81**

(30)

Priorität: **31.05.80 DE 3020765**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.12.81 Patentblatt 81/49

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
CH FR GB IT LI

(71)

Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(72)

Erfinder: **Simon, Franz, Dr. Dipl.-Chem.**
Neue Strasse 74/6
D-7070 Schwäbisch Gmünd/Betr(DE)

(72)

Erfinder: **Huth, Werner**
In der Gartel 35
D-6458 Rodenbach I(DE)

(72)

Erfinder: **Dorbath, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.**
Fürstenbergstrasse 4
D-6450 Hanau 9(DE)

(72)

Erfinder: **Zilske, Wolfgang, Dipl.Chem.**
Ernst-Reuter-Strasse 26
D-6450 Hanau 9(DE)

(54)

Alkalisches Bad zum galvanischen Abscheiden niederkarätiger rosa- bis gelbfarbener Goldlegierungsschichten.

(57)

Zur Herstellung niederkarätiger rosa- bis gelbfarbener Goldlegierungsüberzüge werden galvanische Bäder mit einem Gehalt an löslichem Goldcyanid, löslichem Kupferzyanid und Kaliumkarbonat bzw. Hydrogenkarbonat benötigt, die korrosionsbeständige Schichten von 13 - 18 Karat liefern und kein physiologisch bedenkliches Kadmium enthalten. Die erfindungsgemäßen Bäder enthalten anstelle von Kadmium 7,5 - 40 g/l Zink als komplexes Zinkcyanid.

EP 0 041 208 A1

1

D e g u s s a Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main

- 5 Alkalisches Bad zum galvanischen Abscheiden niederkarätiger rosa- bis gelbfarbener Goldlegierungsschichten
- 10 Die Erfindung betrifft ein alkalisches Bad zum galvanischen Abscheiden niederkarätiger rosa- bis gelbfarbener Goldlegierungsschichten mit einem Gehalt an löslichem Goldzyanid, löslichem Kupferzyanid und Kaliumkarbonat bzw. Kaliumhydrogenkarbonat. Dabei werden korrosionsbeständige Schichten im Bereich von 13 bis 18 Karat
- 15 abgeschieden.

- Zur Herstellung niederkarätiger rosa- und gelbfarbener Goldlegierungsüberzüge wurden bisher Bäder verwendet, die
- 20 neben komplexen Gold- und Kupferzyaniden noch Kadmium und Chelatbildner enthalten (DE- AS 2221159). Solche Bäder arbeiten im allgemeinen in einem pH-Bereich von 7,5 - 12 und enthalten außerdem freies Zyanid, leitfähige Salze, wie z.B. Karbonate, und Puffersalze, wie z.B. Phosphate.
- 25 Sie liefern bei günstigen Arbeitsbedingungen glänzende rosafarbene oder gelbe Legierungsniederschläge guter Qualität. Diese Bäder haben jedoch den gravierenden Nachteil, daß sie Kadmium enthalten, das physiologisch nicht unbedenklich ist und durch andere Stoffe ersetzt werden
- 30 muß.

- Bekannt sind auch Goldbäder, die neben Gold noch Zink und andere Legierungsmetalle, insbesondere auch Kupfer, als lösliche Salze enthalten. Mit solchen galvanischen Bädern
- 35 lassen sich bisher jedoch keine rosafarbenen oder gelben niederkarätigen Goldlegierungsschichten herstellen, sondern nur hochkarätige bzw. mißfarbige Schichten.

1 In der DE- OS 2542691 wird ein zyanidisches alkalisches
Weißgoldbad beschrieben, das neben Kaliumgoldzyanid und
Kaliumzinkzyanid Kaliumnickelzyanid und Dikaliumhydrogen-
phosphate bei pH-Werten von 9 - 13 enthält. Mit diesen
5 Bädern lassen sich jedoch keine niederkarätigen Goldle-
gierungsschichten herstellen.

Aus der DE- OS 2244454 ist ein galvanisches Goldlegie-
rungsbad bekannt, das neben Kaliumgoldzyanid noch Kupfer-
10 sulfat und gegebenenfalls ein Zinksalz enthalten kann.
Man erhält jedoch auch mit diesen Bädern, die bei pH-
Werten von 3 - 10 arbeiten und Aldehyde, Diamine und ar-
senige Säure als essentielle Bestandteile enthalten,
keine niederkarätigen Goldlegierungsschichten.

15 In der DE- OS 2754207 wird ein Goldlegierungsbad beschrie-
ben, das Kaliumgoldzyanid, Zinksulfat und Natriumkarbonat
enthält und bei pH 4,9 betrieben wird. Aus diesem Bad
werden grüne Niederschläge abgeschieden.

20 Weiterhin ist (DE- AS 1033987) ein Goldlegierungsbad be-
kannt, das Kaliumgoldzyanid, Kupfer, Zink und Nickel in
Form ihrer Äthylendiaminteträressigsäuresalze enthält. Bei
pH 8 und einer Temperatur von 60°C erhält man 19 karätige
25 Legierungsüberzüge, die graustichig sind.

Mit keinem der hier angeführten galvanischen Goldlegie-
rungsbäder auf der Basis Gold, Kupfer, Zink war es bisher
möglich, niederkarätige rosa- bis gelbfarbene Schichten
30 zu erzeugen.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein al-
kalisches Bad zum galvanischen Abscheiden niederkarätiger
rosa- bis gelbfarbener Goldlegierungsschichten mit einem
35 Gehalt an löslichem Goldzyanid, löslichem Kupferzyanid
und Kaliumkarbonat bzw. Kaliumhydrogenkarbonat zu finden,
das korrosionsbeständige, physiologisch unbedenkliche
Schichten von 15 - 18 Karat liefert.

- 1 Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Bad 7,5 - 40 g/l Zink als komplexes Zyanid enthält.

Bewährt haben sich Bäder, die 3 - 10 g/l Gold als Alkali-
5 goldzyanid, 5 - 35 g/l Kupfer als Alkalikupferzyanid und 2,5 - 20 g/l Kaliumkarbonat und/oder Kaliumhydrogenkarbonat enthalten. Vorzugsweise enthalten solche Bäder 10 - 30 g/l Zink als $K_2 \cdot (Zn(CN)_4)$.

- 10 Zur Herstellung rosafarbener Goldlegierungsschichten werden den Bädern vorteilhafterweise noch 5 - 25 g/l eines Alkalisalzes einer Phosphor- und/oder Phosphonsäure zugesetzt, zur Herstellung gelber Goldlegierungsschichten 0,5 - 5 g/l Ammoniak und/oder ein Amin.

15

- Bewährt haben sich auch Bäder, die 0,2 - 1,5 g/l einer Selen- und/oder Arsenverbindung als Glanzzusatz enthalten. Der Zusatz von Chelatbildnern, wie Äthylendiaminteträressigsäure oder anderer Aminokarbonsäuren, in
20 Mengen von 5 - 20 g/l, ist in manchen Fällen ebenfalls empfehlenswert. Als Arbeitstemperatur hat sich der Bereich von 50 bis 75°C, insbesondere 60 - 75°C, und als pH-Wert der Bereich von 8 - 12, insbesondere 9 - 10 bewährt.

25

- Die erfindungsgemäßen Bäder ermöglichen es, trotz verschiedenen Karatgehalts der Schichten von 13 - 18 Karat, je nach Badzusammensetzung und Arbeitsbedingungen, einen konstanten gleichmäßigen Rosafarbtön oder Gelbfarbtön zu
30 erzeugen. Selbst bei einem Feingehalt von 14 kt wird bei Kupfergehalten von 30 bis 40 Gew% ein angenehmer rosa Farbtön (3 - 4 N) erzielt, der bei diesen hohen Kupfergehalten überraschend ist. Auch bei stark schwankendem Goldgehalt im Bad zwischen 3 und 10 g/l und einem Zink-
35 gehalt zwischen 2 und 15 % im Überzug wird ein nahezu konstanter Rosafarbtön geliefert. Die abgeschiedenen Schichten weisen dabei eine gute Duktilität auf.

1 Es ist überraschend, daß durch die Mitabscheidung von
Zink aus galvanischen zyanidischen Gold-/Kupferbädern
ein Rosafarbtton bzw. auch ein gelber Farbtton erzielt
werden kann, nachdem allgemein bekannt ist, daß die Mit-
5 abscheidung von Zink in größeren Mengen aus Gold-/Kupfer-
bädern zu mißfarbenen, graustichigen und extrem spröden
Schichten führt, im Gegensatz zu Kadmium.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Bad
10 näher erläutern:

1. Aus einem Bad mit 8 g/l Gold als $K(Au(CN)_2)$, 30 g/l
Kupfer als $K_2(Cu(CN)_4)$, 40 g/l Zink als $K_2(Zn(CN)_4)$,
5 g/l K_2CO_3 , 0,3 g/l H_2SeO_3 und 8 g/l K_2HPO_4 werden
15 bei 60°C, einem pH-Wert = 9 und Stromdichten von
0,6 - 1 A/dm² rosafarbene Au/Cu/Zn-schichten mit
einem Feingehalt von 13 - 15 kt abgeschieden.
2. Aus einem Bad mit 5 g/l Gold, 7,5 g/l Kupfer und 20
20 g/l Zink als $K_2(Zn(CN)_4)$, das außerdem 5 g/l K_2CO_3 ,
0,3 g/l H_2SeO_3 und 16 g/l Kaliumtripolyphosphat ent-
hält, werden bei 65°C, pH = 9,5 und Stromdichten
zwischen 1,2 und 1,8 A/dm² 18-karätige rosafarbene
Schichten abgeschieden, die ca. 5 Gew% Zink enthalten.
25
3. Ein Bad mit 4 g/l Gold, 7,5 g/l Kupfer, 10 g/l
 K_2CO_3 , 0,9 g/l H_2SeO_3 und 5 g/l 1-Hydroxyäthan-1,
1-diphosphonsäure ermöglicht bei 75°C und Strom-
dichten zwischen 1,0 und 1,3 A/dm² die Abscheidung
30 von 16-karätigen Au/Cu/Zn-schichten mit rosa Farbe.
4. Ein Bad mit 4 g/l Gold als $K_2(Au(CN)_2)$, 20 g/l Kupfer
als $K_2(Cu(CN)_4)$, 20 g/l Zn als $K_2(Zn(CN)_4)$, 13 g/l
 K_2CO_3 , 18 g/l $KHCO_3$ und 2 ml/l 24%iger Ammoniak er-
35 möglicht bei pH = 10, einer Temperatur von 60°C und
einer Stromdichte von 0,8 - 1,2 A/dm² die Abschei-
dung von 18-karätigen, gelben (2 N) Goldlegierungs-
überzügen.

1 Die Robustheit und Langzeitstabilität der erfindungsge-
mäßten Bäder erlaubt einen störungsfreien Betrieb in der
Praxis, da auch schwankende Metallgehalte bei konstanten
Stromdichten zu gleichbleibenden Schichten führen.

5

10

15

20

25

30

35

1 D e g u s s a Aktiengesellschaft
 Sitz Frankfurt/Main

5

PATENTANSPRÜCHE

- 10 1. Alkalisches Bad zum galvanischen Abscheiden niederkarätiger
rosa- bis gelbfarbener Goldlegierungsschichten mit einem
Gehalt an löslichem Goldzyanid, löslichem Kupferzyanid und
Kaliumkarbonat bzw. Kaliumhydrogenkarbonat, dadurch gekenn-
15 zeichnet, daß es 7,5 - 40 g/l Zink als komplexes Zinkzyanid
enthält.
2. Alkalisches Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
es 3 - 10 g/l Gold, 5 - 35 g/l Kupfer und 2,5 - 20 g/l
Kaliumkarbonat und/oder Kaliumhydrogenkarbonat enthält.
- 20 3. Alkalisches Bad nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
daß es 10 - 30 g/l Zink als $K_2(Zn(CN)_4)$ enthält.
- 25 4. Alkalisches Bad nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
net, daß es 5 - 25 g/l eines Alkalisalzes einer Phosphor-
und/oder Phosphonsäure enthält.
- 30 5. Alkalisches Bad nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
net, daß es an Stelle eines Phosphor- und/oder Phosphon-
säuresalzes 0,5 - 5 g/l Ammoniak und/oder ein Amin enthält.
- 35 6. Alkalisches Bad nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeich-
net, daß es 0,2 - 1,5 g/l einer Selen- und/oder Arsenver-
bindung enthält.
7. Alkalisches Bad nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeich-
net, daß es zusätzlich 5 - 20 g/l eines Chelatbildners
enthält.

1

8. Alkalisches Bad nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
net, daß es bei $\text{pH} = 8 - 12$ und bei einer Temperatur von
50 - 75°C betrieben wird.

10

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0041208

Nummer der Anmeldung

EP 81103982.5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	DE - A - 2 342 691 (ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION) * Ansprüche * --	1,4,8	C 25 D 3/62
	DE - B2 - 2 121 150 (SCHERING AG) * Spalte 4 * ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 25 D
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 05-08-1981	Prüfer SLAMA